

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-085570

(43)Date of publication of application : 02.04.1996

(51)Int.Cl. B65D 77/06
B32B 27/00
B32B 27/28
C08J 5/18
C08L 23/26
C08L 29/04
C08L 43/00
C08L101/00

(21)Application number : 06-221434

(22)Date of filing : 16.09.1994

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(72)Inventor : OMORI MASAHIRO
IKEDA KAORU
NEGI TAICHI

(54) BAG IN BOX

(57)Abstract:

PURPOSE: To contrive the improvement of gas-barrier property and pinhole resisting property by using a material having at least one layer of the composition containing ethylene-vinyl alcohol copolymer and a specific polyolefin or a resin composition with thermoplastic resin added to the first by mentioned composition.

CONSTITUTION: The material for use in a bag-in-box has at least one layer of EVOH, a composition containing polyolefin with at least one functional group selected from boric group, borinic group, and boron-containing group capable of conversion into boric acid group or borine group in the presence of water, or of the resin composition with thermoplastic resin added to the first-mentioned composition. The EVOH refers to the saponification product of ethylene-vinyl ester copolymer. As for the thermoplastic resin composition, polyolefin is suited for the production. This resin composition may be used in any one of the intermediate layer, the outermost layer and the innermost layer. As to the resin for use in lamination with the resin composition, the resin good in transparency is generally preferable.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3266742

[Date of registration] 11.01.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-85570

(43) 公開日 平成8年(1996)4月2日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 6 5 D 77/06	A			
B 3 2 B 27/00	H	9349-4F		
27/28	1 0 2	9349-4F		
C 0 8 J 5/18	C E R			
C 0 8 L 23/26	L D M			

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-221434

(22) 出願日 平成6年(1994)9月16日

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 大森 正弘

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(72) 発明者 池田 薫

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(72) 発明者 林宜 太一

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(54) 【発明の名称】 バッグインボックス

(57) 【要約】

【構成】 エチレン-ビニルアルコール共重合体 (a) およびボロン酸基、ポリリン酸基、水の存在化でボロン酸基、ポリリン酸基に転化しうるホウ素含有基から選ばれる少なくとも一つの官能基を有するポリオレフィン (b) を含有する組成物、または前記組成物に熱可塑性樹脂 (c) を配合した樹脂組成物を少なくとも一層有するバッグインボックス。

【効果】 本発明のバッグインボックスは、ガスバリアー性が良好な上、耐ピンホール性が優れているため、輸送時および持ち運び時の屈曲、振動により生じるピンホールの発生が極めて少ない。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン-ビニルアルコール共重合体 (a) およびボロン酸基、ポリン酸基、水の存在化でボロン酸基、ポリン酸基に転化しうるホウ素含有基から選ばれる少なくとも一つの官能基を有するポリオレフィン (b) を含有する組成物層、または前記組成物に熱可塑性樹脂 (c) を配合した樹脂組成物層を少なくとも一層有するバッグインボックス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、耐ビンホール性およびガスバリアー性に優れたバッグインボックス、とくにバッグインボックス内容器に関する。

【0002】

【従来の技術】 フレキシブル積層包装材の機能は、基本的には被包装物の保存性、すなわち変質防止であり、そのために、該包装材にあっては、特に輸送振動強度、耐ビンホール性が要求され、就中、所謂バッグインボックスまたはバッグインカートン（以下、これらを総称してバッグインボックス（以下、B I Bと記す）という）

（折り畳み可能なプラスチックの薄肉内容器と積み重ね性、持ち運び性、印刷適性を有する外装段ボール箱とを組合わせた容器）の内容器として用いられる場合には、高度の該特性が要求される。該包装材は、各種プラスチック・フィルムがそれぞれの素材の特性を活かして積層されて用いられるが、たとえば機械的強度を保持するための基材フィルムと熱シール可能な素材との組合わせが最も一般的であり、被包装物の要請に応じて、素材が選択される。就中、基材フィルムの酸素等のガス遮断性では、不満足な用途については、さらに高度なガス遮断性を有するバリアー層を基材層上に設け、このバリアー層を中間層としてヒートシール可能な素材を、少なくとも一外層となる如く熱可塑性樹脂層を積層する方法が採用される。

【0003】 たとえば従来のB I B内容器の材質の基本は、必ずヒートシール部分があるので、ヒートシール可能なポリエチレン、特に軟質ポリエチレンを主体としているが、B I Bの特徴である折り畳み可能であること、内容物が液体であること等から物理的強度、前述の如く、特に輸送振動強度、耐ビンホール性が求められ、このために耐ストレスクラック性が良好であること等と相俟って、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂がより好ましく用いられている。さらに要求性能の高度化に伴って、酸素等のガス遮断性が要求される場合には、ナイロンフィルム、サランコート・ナイロンフィルム、アルミ蒸着ナイロンフィルム、アルミ蒸着ポリエステルフィルム等を組合わせた該内容器が実用化され始めている。高度なガス遮断性を付与するためには、エチレン-ビニルアルコール共重合体（以下、EVOHと記す。）、ポリ塩化ビニリデン、アルミ箔などが用いられる。

【0004】 しかしこれらはガス遮断性については優れるが、機械的強度は一般に低く、特に屈曲疲労に耐えられるものではない。従って、機械的強度の優れた基材層とヒートシール可能な素材の間に積層されて用いられるが、なおたとえばB I B内容器の構成材として用いた場合、該構成材にビンホール、クラックなどを生じたり、該構成材にビンホールを生じない段階においてさえ、中間層として用いた該バリアー層に生じるクラックやビンホール等に起因してバリアー性の低下を生ずるなどのため、はげしい屈曲疲労に対して、優れた気体遮断性を保持することができず、実用的に満足なものは見出されていない。ポリ塩化ビニリデン樹脂を主体とする層、アルミ箔、金属などの蒸着樹脂層などをバリアー層とする積層包装材についての挙動は、たとえば特開昭55-7477号公報に示されている。

【0005】 すなわち実際に該包装材を使用し、包装された包装体の輸送、取扱後のガス遮断性が必ずしも満足出来るものでなく、最も必要性の高い二次流通後の実用保存性がしばしば真切られるのは、中間層に位置する該バリアー層の損傷に起因する。ガス遮断性向上のために設ける中間層の素材としては、EVOH樹脂が最も優れており、各種の多層フィルム、多層構造をもつ容器のバリアー材として好んで用いられる。これはこの樹脂が抜群のガスバリアー性を有するだけでなく、透明性、耐油性、印刷性、成形性などにも優れていて、基材樹脂の特性を損なうことがないというきわめて有利な性質をもつからである。

【0006】 しかし耐ビンホール性を特に要求される分野には、積層包装材のバリアー層としてEVOH樹脂が満足に用いられている例はみられない。就中、前述の如く輸送振動による屈曲疲労に耐えることが強く求められている酸素等の気体遮断性を有するB I Bの内容器にEVOH樹脂が用いられて該要求を満足するものは見出されておらず、優れたバリアー性と輸送振動に耐える屈曲疲労強度をもったB I Bの開発は、重要課題の一つであった。

【0007】 また、特開昭61-220839号公報にはEVOHにエチレン-カルボン酸ビニルエステル共重合体、またはエチレン-アクリル酸エステル共重合体およびハイドロタルサイト系化合物を配合した中間層に、該中間層の両側に表面層を有し、少なくとも片方が熱可塑性樹脂層で該各層が接着性樹脂層を介して配される積層包装材について記載されているが、必ずしも耐ビンホール性が十分とは言えず、しばしば製品のロスを生じさせていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、上記の様な問題のない耐ビンホール性およびガスバリアー性に優れているB I Bを提供することにあるが、最大の特徴は、輸送時及び持ち運びの際の屈曲、振動により生じ

10

20

30

40

50

るピンホール発生の防止に非常に優れた効果を有することであり、これにより製品のロスを最小限にとどめることができる。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的は、EVOH (a) およびボロン酸基、ポリン酸基、水の存在下でボロン酸基、ポリン酸基に転化しうるホウ素含有基から選ばれる少なくとも一つの官能基を有するポリオレフィン (b) を含有する組成物層、または前記組成物に熱可塑性樹脂 (c) を配合した樹脂組成物層を少なくとも一層有するBIB、とくにBIB内容器を提供することによって達成される。

【0010】本発明において、EVOHとはエチレン-ビニルエステル共重合体酸化物であり、エチレン含量は20~80モル%が好ましく、さらに好適には22~70モル%であり、またビニルエステル成分の酸化度は80%以上が好ましく、さらに好適には85%以上である。エチレン含量が20モル%未満では熔融成形性が悪く、ガスバリア性及び熱安定性が悪くなる。本発明においてEVOHは、エチレン含量および/または酸化度の異なる1種あるいはそれ以上のEVOHをブレンドして用いる事がより好適な場合がある。ビニルエステルとしては酢酸ビニルが代表的なものとしてあげられるが、その他の脂肪酸ビニルエステル（プロピオン酸ビニル、ヒバリン酸ビニルなど）も使用できる。

【0011】また、EVOHに共重合成分としてビニルシラン化合物0.0002~0.2モル%を含有する場合にも基材とそのEVOHとの熔融粘性の整合性が改善され、均質な共押し出し多層フィルムの製造が可能だけでなく、EVOH同士のブレンドに際し分散性が改善され成形性などの改善の面で有効である。ここで、ビニルシラン系化合物としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ(β-メトキシエトキシ)シラン、γ-メタクリルオキシプロピルメトキシシランが挙げられる。なかでも、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランが好適に用いられる。さらに、本発明の目的が阻害されない範囲で、他の共単量体【例えば、プロピレン、ブチレン、不飽和カルボン酸又はそのエステル（（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸エステルメチル、エチル）など】、ビニルピロリドン（N-ビニルピロリドンなど）を使用することもできる。また、本発明に用いるEVOHの好適なメルトインデックス(MI)（190℃、2160g荷重下で測定した値；融点が190℃付近あるいは190℃を越えるものは2160g荷重下、融点以上の複数の温度で測定し、片対数グラフで絶対温度の逆数を横軸、メルトインデックス（対数）を縦軸としてプロットし、190℃に外挿した値）は、0.1~50g/10min.、最適には0.5~20g/10分である。

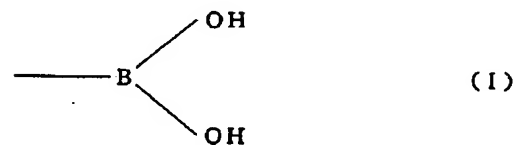
【0012】また、EVOHに他の添加剤（可塑剤、熱安定剤、紫外線防止剤、酸化防止剤、着色剤、フィラー、他の樹脂など）を本発明の目的が阻害されない範囲で使用することは、自由である。特にゲル発生防止対策として、ハイドロタルサイト系化合物、ヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系熱安定剤、高級脂肪酸カルボン酸の金属塩（たとえば、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウムなど）の一種、または二種以上を0.01~1重量%添加することは好適である。

【0013】本発明に使用するボロン酸基、ポリン酸基および水の存在下でボロン酸基またはポリン酸基に転化しうるホウ素含有基から選ばれる少なくとも一つの官能基を有するポリオレフィン (b) とは、ボロン酸基、ポリン酸基あるいは水の存在下でボロン酸基またはポリン酸基に転化しうるホウ素含有基からなる群より選ばれる少なくとも一つの官能基がホウ素-炭素結合により主鎖、側鎖または末端に結合したポリオレフィンである。このうち前記官能基が側鎖または末端に結合したポリオレフィンが好ましく、末端に結合したポリオレフィンが最適である。ここで末端とは片末端または両末端を意味する。またホウ素-炭素結合の炭素は後述するポリオレフィンのベースポリマーに由来するもの、あるいはベースポリマーに反応させるホウ素化合物に由来するものである。ホウ素-炭素結合の好適な例としては、ホウ素と主鎖あるいは末端あるいは側鎖のアルキレン基との結合があげられる。本発明においてはボロン酸基を有するポリオレフィンが好適であるので、以下この点について説明する。本発明において、ボロン酸基とは、下記式

(I) で示されるものである。

【0014】

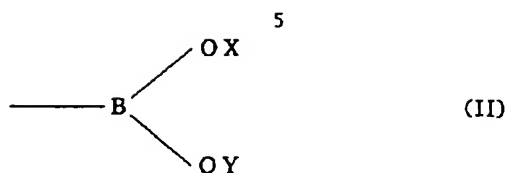
【化1】



【0015】また水の存在下でボロン酸基に転化しうるホウ素含有基（以下単にホウ素含有基と略記する）としては、水の存在下で加水分解を受けて上記式(I)で示されるボロン酸基に転化しうるホウ素含有基であれば、どのようなものでもよいが、代表例として下記一般式(II)で示されるボロンエステル基、下記一般式(III)で示されるボロン酸無水物基、下記一般式(IV)で示されるボロン酸塩基があげられる。

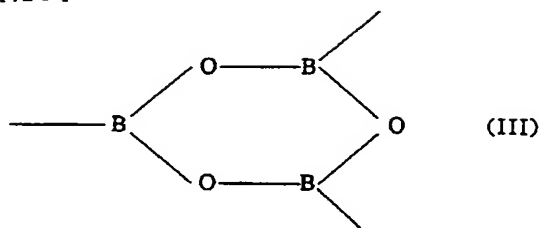
【0016】

【化2】



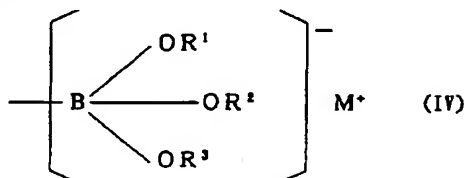
【0017】

【化3】



【0018】

【化4】



【0019】{式中、X、Yは水素原子、脂肪族炭化水素基（炭素数1～20の直鎖状、または分岐状アルキル基、またはアルケニル基など）、脂環式炭化水素基（シクロアルキル基、シクロアルケニル基など）、芳香族炭化水素基（フェニル基、ビフェニル基など）を表し、

X, Yは同じ基でもよいし、異なっている基でもよい。またXとYは結合している基でもよい。ただしX, Yがともに水素原子である場合は除かれる。またR¹, R², R³は上記X, Yが同様の水素原子、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基を表し、R¹, R², R³は同じ基でもよいし、異なっている基でもよい。またMはアルカリ金属またはアルカリ土類金属を表す。また上記のX, Y, R¹, R², R³には他の基、たとえばカルボキシル基、ハロゲン原子などを有している基もよい。

【0020】一般式(II)～(IV)で示されるボロン酸エステル基の具体例としてはボロン酸ジメチルエステル基、ボロン酸ジエチルエステル基、ボロン酸ジプロピルエステル基、ボロン酸ジイソプロピルエステル基、ボロン酸ジブチルエステル基、ボロン酸ジヘキシルエステル基、ボロン酸ジシクロヘキシル基、ボロン酸エチレングリコールエステル基、ボロン酸プロピレングリコールエステル基(ボロン酸1, 2-プロパンジオールエステル基、ボロン酸1, 3-プロパンジオールエステル基)、ボロン酸トリメレングリコールエステル基、ボロン酸ネオペンチルグリコールエステル基、ボロン酸カテコールエステル基、ボロン酸グリセリンエステル基、ボロン

酸トリメチロールエタンエステル基等のボロン酸エステル基；ボロン酸無水物基；ボロン酸のアルカリ金属塩基、ボロン酸のアルカリ土類金属塩基等が挙げられる。前記の官能基の中でもとくにボロン酸エチレングリコールエステル基などのボロン酸エステル基がEVOH

(a) との相溶性の点から好ましい。なお前記の水の存在下でボロン酸基またはボリン酸基に転化しうるホウ素含有基とは、ポリオレフィン (b) を、水または水と有機溶媒 (トルエン、キシレン、アセトンなど) との混合液体中で、反応時間 10 分～2 時間、反応温度室温～150℃の条件下に加水分解した場合に、ボロン酸基またはボリン酸基に転化しうる基を意味する。

【0021】前記官能基の含有量は特に制限はないが、0.0001～1meq/g（ミリ当量/g）が好ましく、特に、0.001～0.1meq/gが好ましい。この程度の少量の官能基の存在により、樹脂組成物の相溶性、透明性等が著しく改善されることは驚くべきことである。

【0022】ホウ素含有基を有するポリオレフィン
(b)のベースポリマーとしてはエチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、3-メチルペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン等の α -オレフィン類で代表されるオレフィン系単量体等が挙げられる。

【0023】ベースポリマーはこれらの単量体の一種または二種あるいは三種以上からなる重合体として使用される。これらのベースポリマーのうち、特にエチレン系重合体（超低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体の金属塩（Na, K, Zn系アイオノマー）、エチレン-プロピレン共重合体）、が好適なものとして挙げられる。

【0024】本発明に使用するポリオレフィンの好適なメルトインデックス(MI)(210℃、2160g荷重下で測定した値)は0.005~1000g/10分が好ましく、0.1~100g/10分がより好ましい。

【0025】次に本発明に用いるボロン酸基およびホウ素含有基を有するオレフィン系重合体の代表的製法について述べる。ボロン酸基あるいは水の存在によりボロン酸基に転化しうるホウ素含有基を有するオレフィン系重合体は、窒素雰囲気下で炭素-炭素二重結合を有するオレフィン系重合体にボラン錯体およびホウ酸トリアルキルエステルを反応させることによって、ボロン酸ジアルキルエステル基を有するオレフィン系重合体を得た後、水あるいはアルコール類を反応させることによって得られる。この製法において原料として末端に二重結合を有するオレフィン系重合体を使用すれば、末端にボロン酸基あるいは水の存在によりボロン酸基に転化しうるホウ

素含有基を有するオレフィン系重合体を得られ、側鎖または主鎖に二重結合を有するオレフィン系重合体を原料として使用すれば、側鎖にボロン酸基あるいは水の存在によりボロン酸基に転化しうるホウ素含有基を有するオレフィン系重合体を得られる。

【0026】原料の二重結合を有するオレフィン系重合体の代表的製法としては、1) 通常のオレフィン系重合体の末端に微量に存在する二重結合を利用する方法；

2) 通常のオレフィン系重合体を無酸素条件下、熱分解し、末端に二重結合を有するオレフィン系重合体を得る製法；3) オレフィン系単量体とジエン系重合体の共重合によりオレフィン系単量体とジエン系単量体との共重合体を得る製法；が挙げられる。1) については、公知のオレフィン系重合体の製法を用いることができるが、特に、連鎖移動剤として水素を用いず、重合触媒としてメタロセン系重合触媒を用いる製法（例えば、DE4030399）が好ましい。2) については、公知の方法（例えば、US2835659、3087922）によりオレフィン系重合体を窒素雰囲気下や真空条件下等の無酸素条件下で300℃～500℃の温度で熱分解することによって得られる。3) については公知のチーグラ系触媒を用いたオレフィン-ジエン系重合体の製法（例えば、特開昭50-44281、DE3021273）を用いることができる。

【0027】ボラン錯体としては、ボラン-テトラヒドロフラン錯体、ボラン-ジメチルスルフィド錯体、ボラン-ピリジン錯体、ボラン-トリメチルアミン錯体、ボラン-トリエチルアミン等が好ましい。これらのなかで、ボラン-トリエチルアミン錯体およびボラン-トリメチルアミン錯体がより好ましい。ボラン錯体の仕込み量はオレフィン系重合体の二重結合に対し、1/3当量から10当量の範囲が好ましい。ホウ酸トリアルキルエステルとしては、トリメチルボレート、トリエチルボレート、トリプロピルボレート、トリブチルボレート等のホウ酸低級アルキルエステルが好ましい。ホウ酸トリアルキルエステルの仕込み量はオレフィン系重合体の二重結合に対し1から100当量の範囲が好ましい。溶媒は特に使用する必要はないが、使用する場合は、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、シクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、デカリン等の飽和炭化水素系溶媒が好ましい。

【0028】ボロン酸ジアルキルエステル基を二重結合を有するオレフィン系重合体へ導入する反応は、反応温度室温～300℃、好ましくは100～250℃、反応時間1分～10時間、好ましくは5分～5時間行うのがよい。

【0029】水あるいはアルコール類を反応させる条件としては通常、トルエン、キシレン、アセトン、酢酸エチル等の有機溶媒を反応溶媒として用い、水またはメタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール類；エ

チレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、ネオペンテルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等の多価アルコール類をボロン酸基に対し、1から100等量以上の大過剰量を用い、室温～150℃の温度で1分～1日程度反応を行うことによって得られる。なお、前記の官能基の中でボロン酸基に転化しうるホウ素含有基とは、水または水と有機溶媒（トルエン、キシレン、アセトンなど）との混合溶媒中で、反応時間10分～2時間、反応温度室温～150℃の条件下に加水分解した場合に、ボロン酸基に転化しうる基を意味する。

【0030】本発明で使用する熱可塑性樹脂組成物（c）としてはポリオレフィンが好適であり、ポリオレフィンとしては高密度もしくは低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1などおよびエチレン、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1などから選ばれた α -オレフィン同士の共重合体であるが、これら α -オレフィンとの共重合体成分として、ジオレフィン、N-ビニルカルバゾール、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、スチレン、アクリロニトリル、ビニルエーテルなどのビニル化合物、マイレン酸、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、フマル酸、イタコン酸などの不飽和カルボキシ酸またはかかるカルボン酸の酸成分とヒドロキシまたはエポキシ置換基などを有するエステルおよび酸無水物などを含有するものを包含し、例えばグラフト可能なモノマーとポリオレフィンとの共重合体や α -オレフィン/ α 、 β -不飽和カルボン酸共重合体とイオン性金属化合物との反応物であるアイオノマー樹脂などの α -オレフィンが50重量%以上の共重合体を使用することもできる。またポリオレフィン系樹脂を主体とする樹脂層とは、かかるポリオレフィン系樹脂単独もしくは二種以上のポリオレフィン系樹脂の混合物およびポリオレフィン系樹脂層と他の熱可塑性樹脂との接着性を改善するために添加されるポリオレフィン系樹脂以外の熱可塑性樹脂が少量すなわち20重量%以下程度配合されてなるものも包含する。

【0031】またこれら樹脂組成物（a）、（b）、（c）は必要に応じて他の添加剤を配合することもできる。このような添加剤の例としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、帯電防止剤、滑剤、着色剤、充填剤、熱安定性改良剤、あるいは他の高分子化合物を挙げることができ、これらを本発明の作用効果が阻害されない範囲内でブレンドすることができる。添加剤の具体的な例としては次の様なものが挙げられる。

【0032】酸化防止剤：2,5-ジ-*t*-ブチルヒドロキノン、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、4,4'-チオビス-(6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、オクタデシル-3-(3,

5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、4,4'-チオビス(6-*tert*-ブチルフェノール)等。

紫外線吸収剤:エチレン-2-シアノ-3,3'-ジフェニルアクリレート、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-*tert*-ブチル-5'-メチルフェニル)5-クロロベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オキ

トキシベンゾフェノン等。

可塑剤:フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジオクチル、ワックス、流動パラフィン、リン酸エステル等。

帯電防止剤:ペンタエリスリットモノステアレート、ソルビタンモノバルミテート、硫酸化ポリオレフィン類、ポリエチレンオキシド、カーボワックス等。

滑剤:エチレンビスステアロアミド、ブチルステアレート等。

着色剤:カーボンブラック、フタロシアニン、キナクリドン、インドリン、アゾ系顔料、ベンガラ等。

充填剤:グラスファイバー、アスベスト、バラストナイト、ケイ酸カルシウム等。

また、他の多くの高分子化合物も本発明の作用効果が阻害されない程度にブレンドすることもできる。

【0033】本発明における樹脂組成物比率は、2成分系ではEVOH(a)30~95重量%、ホウ素含有基を有するポリオレフィン(b)5~70重量%であり、好適にはEVOH(a)50~80重量%、ホウ素含有基を有するポリオレフィン(b)20~50重量%である。また、3成分系では、EVOH(a)30~95重量%、ホウ素含有基を有するポリオレフィン(b)2~67重量%、熱可塑性樹脂(c)3~68重量%であり、好適にはEVOH(a)50~80重量%、ホウ素含有基を有するポリオレフィン(b)15~45重量%、熱可塑性樹脂(c)5~35重量%である。

【0034】本発明の樹脂組成物は中間層、最外層、最内層のいずれの層にも用いることができる。本発明の樹脂組成物と積層する樹脂としては、特に制限はないが、一般には透明性の良好な樹脂が好ましく、例えば、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリブテン等のポリオレフィン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、アイオノマー等のオレフィンを主体とする共重合体、ポリスチレン、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル等、またはこれらの混合物が例示される。これらのうち特に好適に用いられるのは、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢

酸ビニル共重合体の単独またはこれらの混合物である。

【0035】また、これらの樹脂と本発明の樹脂組成物との層間接着力が十分でない場合は、接着性樹脂層を設けることが好ましい。接着性樹脂としては、実用段階でデラミネーションを起こさないものであればよく、特に限定されないが、不飽和カルボン酸またはその無水物をオレフィン系重合体(例えば、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン等のポリオレフィン、オレフィンとこれと共重合し得る不飽和単量体(ビニルエステル、不飽和カルボン酸エステル等)との共重合体、例えばエチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチルエステル共重合体)に化学的に(例えば付加反応、グラフト反応により)結合させて得られる、カルボキシル基を含有する変性オレフィン系重合体が挙げられる。具体的には無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン、無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン、無水マレイン酸グラフト変性エチレン-エチルアクリレート共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレン-酢酸ビニル共重合体等から選ばれた1種または2種以上の混合物が好適なものとして挙げられる。またこれらの接着性樹脂にはEVOH、例えば本発明の樹脂組成物を、本発明の効果を損なわない範囲で混合することも可能である。

【0036】厚み構成には特に制限はないが、耐ピンホール性の点から、本発明の樹脂組成物層の厚みは、5~35μ程度であり、好適には15~25μである。層構成は、樹脂組成物単層、樹脂組成物層/熱可塑性樹脂層、熱可塑性樹脂層/樹脂組成物層/熱可塑性樹脂層、樹脂組成物層/熱可塑性樹脂層/樹脂組成物層、熱可塑性樹脂層/樹脂組成物層/熱可塑性樹脂層/樹脂組成物層、熱可塑性樹脂層/樹脂組成物層/熱可塑性樹脂層/樹脂組成物層/樹脂組成物層/熱可塑性樹脂層等が考えられ、さらにこれらの層の少なくとも一つの層間に前記した接着性樹脂を介在させたものが挙げられる。このような多層構成とすることにより、耐ピンホール性、さらには耐湿性、機械的特性をさらに向上させることができる。

【0037】

【実施例】次に、本発明を、合成例、実施例、及び比較例にてさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【0038】合成例

末端にボロン酸エチレングリコールエステル基を有する超低密度ポリエチレンの合成:冷却器、攪拌機および滴下ロート付きセバラブルフラスコに超低密度ポリエチレン{MI7g/10分(210℃、荷重2160g)密度0.89、末端二重結合量0.048meq/g}1000g、デカリン2500gを仕込み、室温で減圧することにより脱気を行った後、窒素置換を行った。これにホウ酸トリメチル78g、ボラントリエチルアミン錯体5.8gを添加し、200℃で4時間反応後、蒸留

器具を取り付け、さらにメタノール100mlをゆっくり滴下した。メタノール滴下終了後、減圧蒸留により、メタノール、ホウ酸トリメチル、トリエチルアミン等の低沸点の不純物を留去した。さらにエチレングリコール31gを添加し、10分間攪拌後、アセトンに再沈し、乾燥することにより、ボロン酸エチレングリコールエステル基量0.027meq/g、MI5g/10分超低密度ポリエチレン(B-P E)を得た。以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、実施例中の(%)は、特に断りのないかぎり重量基準である。

【0039】実施例1

エチレン含量が32モル%、酢酸ビニル成分のけん化度が99.4モル%、190℃、2160g荷重の条件下でメルトインデックス(以後MIと記す)が1.2g/10分のEVOH70%と合成例で得たB-P E30%とを30φの異方向2軸押出機により、温度220℃でブレンドペレット化した。さらに、このペレタイズされた樹脂組成物を用いて、40φ押出機とTダイからなる製膜機により、押出機温度180~220℃、Tダイ温度215℃条件で製膜し、厚さ25μのフィルムを得た。該フィルムについて耐ピンホール性の評価を行った。耐ピンホール性は、ゲルボフレックステスター(理化学工業(株)製)を用いて測定した。ゲルボフレックステスターとは、12in×8inの試料片を直径3.5inの円筒状となし、両端を把持し、初期把持間隔7in、最大屈曲時の把持間隔1in、ストロークの最初の3.5inで、440℃の角度のひねりを加え、その後の2.5inは直線水平動である動作のくり返し往復動を40回/分の速さで20℃、相対湿度65%の条件下に行うものであり、耐ピンホール性とは、ゲルボフレックステスターにより1個のピンホールが発生するまでの往復回数を示すものである。

【0040】実施例2~7

実施例1で示したB-P E添加量の変更(10~30%)、EVOH銘柄変更及び熱可塑性樹脂ブレンド品の樹脂組成物を用いて、実施例1と同様に25μのフィルムを作成し評価を行った。結果を表1に示す。実施例2~7のいずれも耐ピンホール性に優れていた。

【0041】比較例1

実施例1において、エチレン含量32モル%、酢酸ビニル成分けん化度99.4モル%、MI1.2g/10分のEVOH70%と合成例で得たB-P E30%からなる樹脂組成物に変えて、EVOH単独の厚み25μのフィルムを実施例1と同様に40φ押出機とTダイからなる製膜機により、押出機温度180~220℃、Tダイ温度215℃条件で製膜し、各種評価した。結果を表2

に示すが耐ピンホール性が不良であった。

【0042】比較例2~4

合成例で得たB-P Eに変えて各種熱可塑性樹脂30%にEVOHをブレンドした樹脂組成物を用い、実施例1と同様に厚さ25μのフィルムを作成し評価を行った。結果を表2に示す。耐ピンホール性の値がB-P Eブレンド品の半分以下の値を示した。

【0043】実施例8

エチレン含量32モル%、酢酸ビニル成分のけん化度が99.4モル%、MI1.2g/10分のEVOH80%と合成例で示したB-P E20%とからなる厚み15μの樹脂組成物層と、該樹脂組成物層の両側に厚さ各35μの酢酸ビニル含量5%のエチレン-酢酸ビニル共重合体70%、無水マレイン酸含量0.5%の無水マレイン酸変性エチレン-酢酸ビニル共重合体30%の熱可塑性樹脂層を介して配された積層フィルムを2基の押出機、2種3層用ダイヘッドを用いて共押出法により得た。中間層に用いた樹脂組成物は、あらかじめ押出機によりブレンドしたペレットを用いた。得られた積層フィルムについて耐ピンホール性を該積層フィルムにピンホールの発生を認めるまで行くとともに、該ピンホール発生に至るまでの各段階での酸素透過量を測定した。結果を表3に示す。ピンホール発生に至るまでの酸素透過量の変化はほとんどなかった。またピンホール発生は屈曲回数9500回を経過するまで認められず、9600回経過後にピンホールが1コ発生していることを確認した。また、各層間のデラミネーションは全く見られなかった。

【0044】比較例5

実施例8においてB-P Eをエチレン含量86モル%、MI1.2g/10分のエチレン-酢酸ビニル共重合体に変更した以外は実施例8と同様に行った。結果を表4に示す。ピンホール発生までの酸素透過量の変化はほとんどなかった。またピンホール発生は屈曲回数7000回を経過するまで認められず、7100回経過後に1コ発生した。また各層間のデラミネーションは実施例8と同様に全く見られなかった。

【0045】実施例9

実施例8において中間層および外層の厚みを変更した以外は、実施例8と同様に行った。各層厚さおよび結果を表5に示す。樹脂組成物層(中間層)が薄く、熱可塑性樹脂層(外層)が厚いほど、屈曲回数の増加が見られる。

【0046】

【表1】

実施例	E V O H (a)				B-PE(b)	熱可塑性樹脂(c)		耐ピンホール性 (回)
	エチレン含量 (モル%)	ケン化度 (モル%)	MI(190°C) (g/10分)	添加量 (重量%)	添加量 (重量%)	銘柄	(重量%)	
1	32	99.4	1.2	70	30	—	—	600
2	"	"	"	80	20	—	—	460
3	"	"	"	90	10	—	—	320
4	27	99.5	1.1	70	30	—	—	580
5	32	99.4	1.2	"	15	EVA	15	550
6	"	"	"	"	"	ULDPE	"	520
7	"	"	"	"	"	VLDPE	"	520

ULDPE ... 超低密度ポリエチレン ($\rho \approx 0.89 \text{ g/cm}^3$)VLDPE ... " ($\rho = 0.90 \text{ g/cm}^3$)

[0047]

20【表2】

比較例	E V O H				B-PE	熱可塑性樹脂		耐ピンホール性 (回)
	エチレン含量 (モル%)	ケン化度 (モル%)	MI(190°C) (g/10分)	添加量 (重量%)	添加量 (重量%)	銘柄	(重量%)	
1	32	99.4	1.2	100	—	—	—	50
2	"	"	"	70	—	EVA	30	270
3	"	"	"	"	—	ULDPE	"	180
4	"	"	"	"	—	VLDPE	"	150

[0048]

※ ※【表3】

屈曲回数	0	3000	6000	9500
酸素透過量($\text{cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$) 20°C 80%RH	1.5	1.4	1.5	1.4

[0049]

★ ★【表4】

屈曲回数	0	3000	6000	7000
酸素透過量($\text{cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$) 20°C 80%RH	1.5	1.5	1.4	1.5

[0050]

☆40☆【表5】

外層 (μ)	中間層 (μ)	屈曲回数 (回)	ピンホール数 (個)	酸素透過量 ($\text{cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$) 20°C 80%RH
30	20	8500	0	1.1
30	25	7500	0	0.9
30	30	7000	0	0.7
20	30	6500	0	0.7

【0051】

【発明の効果】以上のように、本発明のバッグインボックスは、ガスバリアー性が良好な上、耐ピンホール性が*

* 優れているため、輸送時および持ち運び時の屈曲、振動により生じるピンホールの発生が極めて少ない。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 8 L 29/04

L G T

43/00

L K A

101/00

L S Z

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載
 【部門区分】第 2 部門第 6 区分
 【発行日】平成 13 年 11 月 13 日 (2001. 11. 13)

【公開番号】特開平 8 - 8 5 5 7 0
 【公開日】平成 8 年 4 月 2 日 (1996. 4. 2)
 【年通号数】公開特許公報 8 - 8 5 6
 【出願番号】特願平 6 - 2 2 1 4 3 4
 【国際特許分類第 7 版】

B65D 77/06
 B32B 27/00
 27/28 102
 C08J 5/18 CER
 C08L 23/26 LDM
 29/04 LGT
 43/00 LKA
 101/00 LSZ

【F I】

B65D 77/06 A
 B32B 27/00 H
 27/28 102
 C08J 5/18 CER
 C08L 23/26 LDM
 29/04 LGT
 43/00 LKA
 101/00 LSZ

【手続補正書】
 【提出日】平成 13 年 3 月 22 日 (2001. 3. 22)

【手続補正 1】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】特許請求の範囲
 【補正方法】変更
 【補正内容】

【特許請求の範囲】
 【請求項 1】 エチレンービニルアルコール共重合体
 (a) およびボロン酸基、ボリン酸基、水の存在下でボ
 ロン酸基、ボリン酸基に転化しうるホウ素含有基から選

ばれる少なくとも一つの官能基を有するポリオレフィン
 (b) を含有する組成物層、または前記組成物に熱可塑
 性樹脂 (c) を配合した樹脂組成物層を少なくとも一層
 有するバッグインボックス。

【請求項 2】 熱可塑性樹脂 (c) がポリオレフィン系
 樹脂である、請求項 1 に記載のバッグインボックス。

【請求項 3】 ボロン酸基、ボリン酸基、水の存在下で
 ボロン酸基、ボリン酸基に転化しうるホウ素含有基から
 選ばれる少なくとも一つの官能基がボロン酸エステル基
 である、請求項 1 または 2 に記載のバッグインボック
 ス。